

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 882 077 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.05.2001 Patentblatt 2001/18

(51) Int Cl.7: **C08F 10/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/00772

(21) Anmeldenummer: **97905048.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/31039 (28.08.1997 Gazette 1997/37)

(22) Anmeldetag: **19.02.1997**

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERISATEN VON ALKENEN DURCH
GASPHASENPOLYMERISATION**
PROCESS FOR PRODUCING ALKENE POLYMERS BY GAS PHASE POLYMERISATION
PROCEDE DE PRODUCTION DE POLYMERES D'ALCENES PAR POLYMERISATION EN PHASE
GAZEUSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FI FR GB IT NL

(30) Priorität: **20.02.1996 DE 19606165**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.1998 Patentblatt 1998/50

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **LYNCH, John**
D-67590 Monsheim (DE)

- **FISCHER, David**
D-67161 Gönnsheim (DE)
- **GÖRTZ, Hans-Helmut**
D-67251 Freinsheim (DE)
- **SCHWEIER, Günther**
D-67159 Friedelsheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 589 638 WO-A-95/15815
WO-A-96/34020

EP 0 882 077 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Alkenen durch Gasphasenpolymerisation in Gegenwart von Katalysatorsystemen.

[0002] Ein Herstellungsverfahren für Polymerisate des Ethylens durch Gasphasenpolymerisation ist beispielsweise in der WO 95/07942 beschrieben. Hierbei wird jedoch ein Dialkylmetallocen eingesetzt, das den aktiven Katalysator bildet.

[0003] Aus der WO 91/09882 ist die Herstellung eines geträgerten, kationischen Metallocen-Katalysators durch Aufbringen der Reaktionsmischung eines Dialkylmetallocens mit einer ionischen Verbindung, die als Kation eine Brönsted-Säure und als Anion ein nichtkoordinierendes Gegenion wie Tetrakis(pentafluorophenyl)borat besitzt, auf einen anorganischen Träger bekannt. Auch hierbei wird ein aktiver Katalysator erhalten.

[0004] Ähnliche geträgerte Katalysatorsysteme sind auch aus der WO 94/03506 und der WO 95/14044 bekannt.

[0005] In der EP-A 628 574 sind geträgerte Katalysatorsysteme beschrieben, bei denen ein Metallocendihalogenid in Anwesenheit eines Boronats mit einem Aluminiumalkyl umgesetzt und diese polymerisationsaktive Lösung auf einen Träger aufgebracht wird.

[0006] Solche schon aktive Katalysatoren führen leicht zu Problemen bei der Dosierung des Katalysators in den Reaktor.

[0007] Vorteilhaft ist daher ein noch inaktiver Katalysator, der erst zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Dosierung oder auch erst im Reaktor, aktiviert werden kann.

[0008] Aus der EP-A 613 908 sind geträgerte Metallocenkatalysatorsysteme bekannt, die teilweise erst im Reaktor aktiviert werden. Hierbei weisen jedoch die entstehenden Polymerisate eine breite Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n auf.

[0009] Die WO 95/15815 beschreibt Katalysatoren, die durch Trägerung eines Metallocendichlorids und eines Borats auf einem vernetzten Polymer erhalten werden. Die Verwendung von deaktivierten anorganischen Trägern liefert Katalysatoren, die nach der Aktivierung im Polymerisationsreaktor entweder nur eine geringe oder gar keine Aktivität mehr aufweisen. Hierbei wurde eine Lösung der metalloceniumionenbildenden Verbindung zu einer trockenen Mischung aus deaktiviertem anorganischem Träger und Metallocenkomplex gegeben.

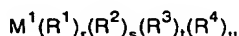
[0010] Gegenstand der EP-A 589 638 sind pulverförmige Katalysatorzusammensetzungen, bei denen eine Lösung oder Dispersion einer Übergangsmetallverbindung (Subkomponente i) und einer Verbindung, die diese in ein Kation überführen kann, (Subkomponente ii) in einem Kohlenwasserstoff (wobei diese Lösung oder Dispersion als Komponente B bezeichnet wird) mit einer feinteiligen anorganischen Verbindung (Komponente A) überzogen ist. Der mittlere Teilchendurchmesser der Komponente A liegt im Bereich von 0,003 bis 1 μm . Es entstehen Partikel, die im Inneren eine Flüssigkeit aufweisen und deren Oberfläche von festen Teilchen der Komponente A gebildet wird.

[0011] Die WO 96/34020 beschreibt geträgerte Katalysatorsysteme, die einen Träger, eine Metallocenverbindung, einen Aktivator und eine inerte Kohlenwasserstoff-Komponente enthalten. Zu deren Herstellung kann das Umsetzungsprodukt eines Dimethylmetallocens und eines ionischen Aktivators verwendet werden.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Alkenen durch Gasphasenpolymerisation zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist, bei dem insbesondere das Katalysatorsystem zu einem beliebigen Zeitpunkt aktivierbar ist, lange gelagert werden kann, nicht pyrophor ist und wobei die entstehenden Polymerisate eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

[0013] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Alkenen durch Gasphasenpolymerisation in Gegenwart von Katalysatorsystemen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Katalysatorsysteme geträgerte Katalysatorsysteme, erhältlich durch

A) Umsetzung eines anorganischen Trägermaterials, welches ein feinteiliger Feststoff ist, dessen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 μm liegen, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I



in der

M^1 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

EP 0 882 077 B1

R² bis R⁴ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

s, t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe r+s+t+u der Wertigkeit von M¹ entspricht,

B) Umsetzung des nach A) erhaltenen Materials mit dem Umsetzungsprodukt aus mindestens einem Metallocenkomplex in seiner Metallocenform und einer metalloceniumionenbildenden Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der starken neutralen Lewisäuren, der allgemeinen Formel IV



in der

M⁴ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen,

der ionischen Verbindungen mit Lewisäuren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen, und

C) anschließender Umsetzung mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II



in der

M² ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R⁶ und R⁷ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

O eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe o+p+q der Wertigkeit von M² entspricht,

eingesetzt werden.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren wird zur Herstellung von Polymerisaten von Alkenen verwendet. Unter dem Begriff Polymerisate werden sowohl Homo- als auch Copolymerisate verstanden. Geeignete Alkene sind insbesondere Alk-1-ene, vorzugsweise Ethylen und Propylen, insbesondere Ethylen. Als Comonomere sind ebenfalls Alk-1-ene besonders geeignet, vorzugsweise unverzweigte C₄- bis C₁₀-Alk-1-ene, insbesondere But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en. Es können aber auch andere Alkene eingesetzt werden, beispielsweise Cycloolefine oder höhere Alkene.

[0015] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden geträgerte Katalysatorsysteme eingesetzt, die dadurch erhältlich sind, daß in einer ersten Stufe A) ein anorganisches Trägermaterial mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I umgesetzt wird.

[0016] Als Trägermaterialien werden feinteilige Feststoffe eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 µm liegen, insbesondere 30 bis 70 µm.

[0017] Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

[0018] Andere anorganische Verbindungen wie Al_2O_3 oder MgCl_2 oder diese Verbindungen enthaltende Mischungen können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

[0019] Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, bei denen M^1 für ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems steht, insbesondere für Aluminium, R^1 für C_1 -bis C_{10} -Alkyl und R^2 bis R^4 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl. Für den besonders bevorzugten Fall, daß M^1 für Aluminium steht, ist u Null und die Reste R^1 bis R^3 weisen insbesondere die gleiche Bedeutung auf, vorzugsweise Methyl, Ethyl, iso-Butyl oder Hexyl, bevorzugt iso-Butyl.

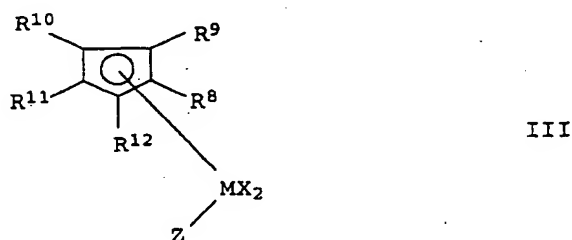
[0020] Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel I als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie Heptan geeignet. Die Menge an Metallverbindung I kann in weiten Grenzen variieren, die Mindestmenge richtet sich nach der Anzahl der Hydroxygruppen des Trägers. Die Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke sind an sich unkritisch, bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 80°C und Reaktionszeiten von 0,1 bis 48 Stunden.

[0021] Es hat sich als geeignet erwiesen, nach der Trägerevorbereitung die überschüssige Metallverbindung I durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

[0022] Das so hergestellte Material ist bis zu 6 Monaten lagerbar und nicht pyrophor.

[0023] Dieses Material wird nun in einer weiteren Stufe B) mit einem Metallocenkomplex in seiner Metallocenkomplex-Form und einer metalloceniumionenbildenden Verbindung umgesetzt.

[0024] Als Metallocenkomplexe eignen sich beispielsweise folgende Verbindungen der allgemeinen Formel III:



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

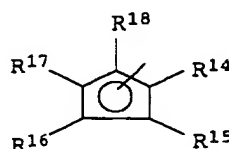
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

X Fluor, Chlor, Brom oder Iod,

R^8 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können oder $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ mit

R^{13} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl,

Z für X oder



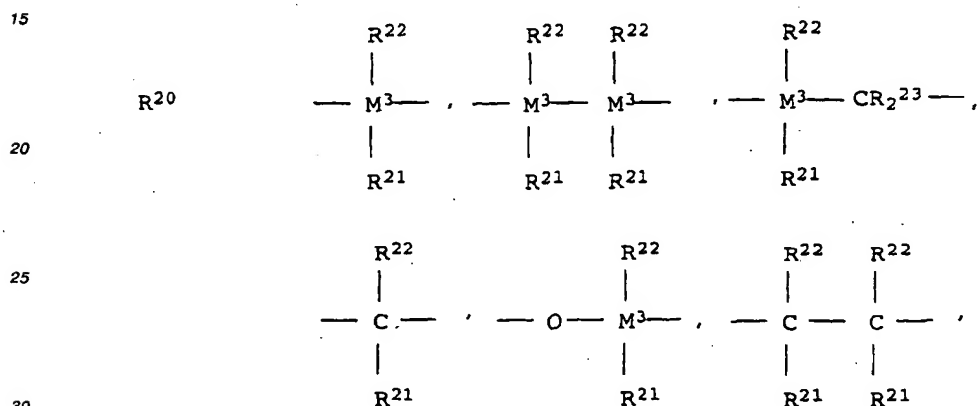
steht,

wobei die Reste

5 R^{14} bis R^{18} 3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{19})_3$ mit

10 R^{19} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^{11} und Z gemeinsam eine Gruppierung $-R^{20}$ -A-bilden, in der



$= BR^{22}$, $= AlR^{22}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$, $= NR^{22}$, $= CO$, $= PR^{22}$ oder $= P(O)R^{22}$ ist,

35 wobei R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M^3 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

45 A $-O-$, $-S-$, $>NR^{24}$ oder $>PR^{24}$ bedeutet, mit

R^{24} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{25})_3$,

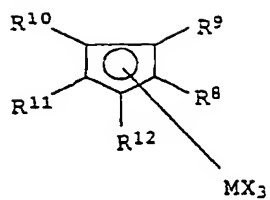
50 R^{25} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl

oder wobei die Reste R^{11} und R^{17} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{20}$ -bilden.

[0025] Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel III sind

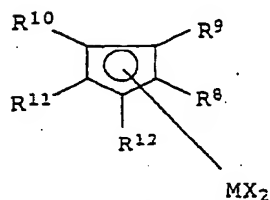
55

5



IIIa,

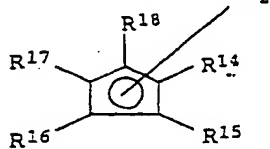
10



IIIb,

15

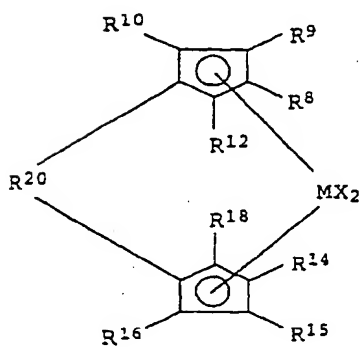
20



25

30

35



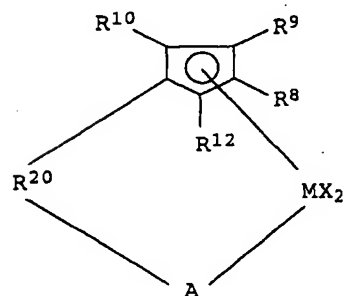
IIIc und

40

45

50

55



IIId

bevorzugt.

[0026] Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

[0027] Von den Verbindungen der Formel IIIa sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

- 5 M Titan, Zirkonium oder Hafnium,
 X Chlor und
 R⁸ bis R¹² Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

[0028] Von den Verbindungen der Formel IIIb sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

- 10 M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,
 X für Chlor,
 R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si (R¹³)₃,
 R¹⁴ bis R¹⁸ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹⁹)₃ bedeuten.

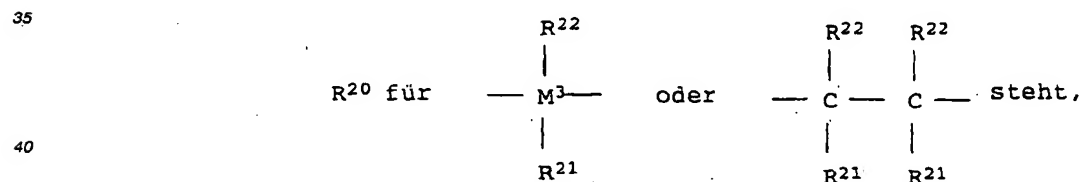
15 [0029] Insbesondere sind die Verbindungen der Formel IIIb geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

[0030] Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

- 20 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid.

25 [0031] Von den Verbindungen der Formel IIIC sind diejenigen besonders geeignet, in denen

- R⁸ und R¹⁴ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,
 R¹² und R¹⁸ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen
 30 R⁹, R¹⁰, R¹⁵ und R¹⁶ die Bedeutung R¹⁰ und R¹⁶ C₁- bis C₄-Alkyl
 R⁹ und R¹⁵ Wasserstoff
 haben oder zwei benachbarte Reste R⁹ und R¹⁰ sowie R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome
 aufweisende cyclische Gruppen stehen,



- 45 M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und
 X für Chlor stehen.

[0032] Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

- 50 Dimethylsilandiylbis (cyclopentadienyl) -zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis (cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis (indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis (tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 55 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-2-methylindenyl) -zirkoniumdichlorid,

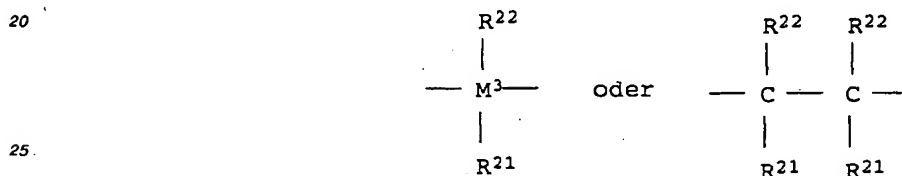
Dimethylsilandiylbis (-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis (-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylbis (-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis (-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und
 Dimethylsilandiylbis (-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

[0033] Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel III d sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor stehen,

R²⁰ für



steht,

A für — O — , — S — , >NR²⁴

und

R⁸ bis R¹⁰ und R¹² für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si (R¹⁴)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

[0034] Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

[0035] Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

[0036] Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

[0037] Unter metalloceniumionenbildenden Verbindungen sind starke, neutrale Lewissäuren, der allgemeinen Formel IV



in der

M⁴ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl,

ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen zu verstehen.

[0038] Besonders bevorzugte starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

5 [0039] Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



10 geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,
 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - bis C_{28} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_1 - bis C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - bis C_{28} -Alkoxy, C_6 - bis C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
 15 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht
 z für ganze Zahlen von 0 bis 5
 d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

20 [0040] Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis (pentafluorophenyl)borat.

25 [0041] Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

[0042] Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex III.

30 [0043] Die Bedingungen für die Umsetzung des Metallocenkomplexes mit der metalloceniumionenbildenden Verbindung sind an sich unkritisch, bevorzugt arbeitet man in Lösung, wobei als Lösungsmittel insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, geeignet sind.

[0044] Hierzu wird nun das nach A) hergestellte Material gegeben. Eine Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% an Metallocenkomplex, bezogen auf das anorganische Trägermaterial ist besonders geeignet. Die Bedingungen für diese Umsetzung sind ebenfalls nicht kritisch, Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C und Reaktionszeiten im Bereich von 35 0,1 bis 20 Stunden haben sich als besonders geeignet erwiesen.

[0045] Das nach B) erhaltene Material kann nun isoliert werden und ist bis zu mindestens 6 Monaten lagerbar.

40 [0046] In einer weiteren Stufe C), der Aktivierungsstufe, wird das nach B) erhaltene Material mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II umgesetzt. Diese Aktivierung kann zu einem beliebigen Zeitpunkt, d.h. vor, bei oder nach der Dosierung des nach B) erhaltenen Materials in den Reaktor, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung nach der Dosierung des nach B) erhaltenen Materials in den Reaktor.

[0047] Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel II



45 in der

M^2 ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

50 R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

55 R^6 und R^7 Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

O eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe o+p+q der Wertigkeit von M² entspricht,

5 sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, in denen

M² Aluminium bedeutet und

R⁵ bis R⁷ für C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen.

10

[0048] Besonders bevorzugte Metallverbindungen der allgemeinen Formel II sind Tri-n-hexyl-aluminium und Tri-iso-butyl-aluminium.

[0049] Die Bedingungen für die Umsetzung in Stufe C) sind an sich unkritisch. Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke richten sich nach dem Zeitpunkt der Umsetzung, d.h. Aktivierung.

15 [0050] Die Gasphasenpolymerisation ist an sich bekannt. Üblicherweise geht man so vor, daß man in einem Autoklaven Polyolefingrieß, vorzugsweise Polyethylen- oder Polypropylengrieß, vorlegt. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von -20 bis 100°C. Der Innendruck des Autoklaven kann durch Alkenzufuhr auf bis zu 80 bar, vorzugsweise auf bis zu 50 bar erhöht werden. Nach beendeter Polymerisation wird der Autoklav üblicherweise entspannt.

20 [0051] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gibt es keinerlei Probleme mit Wandbelägen und Brockenbildung. Die eingesetzten Katalysatorsysteme sind zu einem beliebigen Zeitpunkt aktivierbar, sie sind luft- und feuchtigkeitsunempfindlich, können lange gelagert werden und sind nicht pyrophor. Zudem entstehen Polymerisate mit enger Molekulargewichtsverteilung, die sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern eignen.

25 Beispiele

Beispiel 1: Umsetzung von SiO₂ mit Aluminium-tri-isobutyl (Stufe A))

30 [0052] 100 g SiO₂ (SG 332 der Fa. Grace; 12 Stunden bei 200°C getrocknet) wurden in 1 l trockenem Heptan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 140 ml einer 2-molaren Lösung von Aluminium-tri-iso-butyl in Heptan innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur auf 35°C anstieg. Anschließend wurde über Nacht gerührt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Pentan gewaschen. Dann wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Träger 1).

35 Beispiel 2: Umsetzung mit Metallocenkomplex und N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (Stufe B))

40 [0053] 0,5 mmol des jeweiligen Metallocenkomplexes und jeweils 0,5 mmol N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl) borat wurden in 50 ml absolutem Toluol bei 80°C gelöst. Hierzu wurden jeweils 5 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Materials gegeben und die so erhaltene Dispersion 30 Minuten bei 80°C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel bei 10 mbar abgezogen und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

[0054] Eingesetzte Metallocenkomplexe:

- | | |
|-----------|---|
| III 1: | Bis (n-butylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid |
| 45 III 2: | Dimethylsilandiylbis (indenyl) zirkoniumdichlorid |
| III 3: | Ethylenbis (indenyl) zirkoniumdichlorid |
| III 4: | Dimethylsilandiyl (N-tert.-butylamido) (η ⁵ -2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl) titandichlorid |

Beispiele 3 bis 6: Herstellung von Polyethylen in der Gasphase

50

[0055] Ein 1 l-Stahlautoklav wurde mit 80 g Polyethylen-grieß gefüllt, auf 70°C aufgeheizt und 1 Stunde mit Argon gespült. Dann wurden 3 ml einer 0,2-molaren Lösung von Tri-n-hexyl-aluminium in Heptan eingespritzt. Anschließend wurden jeweils 50 mg des in Beispiel 2 hergestellten Materials mit Ethylen eingeblasen und der Ethylen-Druck auf 40 bar erhöht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt bis 150 g Ethylen aufgenommen waren und durch Entspannen abgebrochen.

55

[0056] Über die eingesetzten Verbindungen und die Eigenschaften der Polyethylene gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

[0057] Die Grenzviskositätszahl η wurde nach ISO 1628/3 bestimmt.

Tabelle

Bsp.	Metallocenkomplex	Produktivität [g Polymer/ g Katalysator*]	η [dl/g]
3	III 1	1604	4,52
4	III 2	3290	2,23
5	III 3	2256	1,54
6	III 4	1306	13,9

*) Katalysator bedeutet das nach Stufe B) erhaltene Produkt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Alkenen durch Gasphasenpolymerisation in Gegenwart von Katalysatorsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorsysteme geträgerte Katalysatorsysteme, erhältlich durch

A) Umsetzung eines anorganischen Trägermaterials, welches ein feinteiliger Feststoff ist, dessen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 μm liegen, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel I



in der

M^1 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

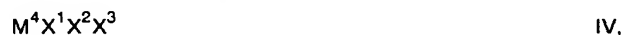
R^2 bis R^4 Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 4

und

s, t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t+u$ der Wertigkeit von M^1 entspricht,

B) Umsetzung des nach A) erhaltenen Materials mit dem Umsetzungsprodukt aus mindestens einem Metallocenkomplex in seiner Metallocendiagenid-Form und einer metalloceniumionenbildenden Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewisäuren, der allgemeinen Formel IV



in der

M^4 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

X^1, X^2 und X^3 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen,

der ionischen Verbindungen mit lewis-sauren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönsted-

Säuren als Kationen,
und

C) anschließender Umsetzung mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II



in der

M^2 ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R^6 und R^7 Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

O eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

p und q ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $o+p+q$ der Wertigkeit von M^2 entspricht,

eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nach A) erhaltene Material isoliert und getrocknet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I M^1 für Aluminium, die Reste R^1 bis R^3 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl und u für Null stehen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel II die Reste R^5 bis R^7 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl stehen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Polymerisaten des Ethylens.

Claims

1. A process for the preparation of polymers of alkenes by gas-phase polymerization in the presence of catalyst systems, wherein the catalyst systems used are supported catalyst systems obtainable by

A) reaction of an inorganic carrier material comprising a finely divided solid having a particle diameter of from 1 to 200 μm with a metal compound of the formula I



where

M^1 is an alkali metal, an alkaline earth metal or a metal of main group III or IV of the Periodic Table,

R^1 is hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl or arylalkyl, each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

R^2 and R^4 are each hydrogen, halogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy or dialkylamino

each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

r is an integer from 1 to 4

and

s, t and u are integers from 0 to 3, the sum $r+s+t+u$ corresponding to the valency of M^1 ,

B) reaction of the material obtained according to A) with the reaction product of at least one metallocene complex in its metal dihalide form and a compound forming metallocenium ions selected from the group consisting of strong neutral Lewis acids of the formula IV



where

M^4 is an element of main group III of the Periodic Table,

X^1, X^2 and X^3 are each hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl, arylalkyl, haloalkyl or haloaryl, each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical, or fluorine, chlorine, bromine or iodine,

ionic compounds having Lewis acid cations and ionic compounds having Brönsted acids as cations, and

C) subsequent reaction with a metal compound of the formula II



where

M^2 is a metal of main group III of the Periodic Table,

R^5 is hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl or arylalkyl, each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

R^6 and R^7 are each hydrogen, halogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl, arylalkyl or alkoxy, each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms from the aryl radical,

O is an integer from 1 to 3

and

p and q are integers from 0 to 2, the sum $o+p+q$ corresponding to the valency of M^2 .

2. A process as claimed in claim 1, wherein the material obtained according to A) is isolated and dried.

3. A process as claimed in claims 1 and 2, wherein, in the formula I, M^1 is aluminum, R^1 to R^3 are C_1 - C_{10} -alkyl and u is zero.

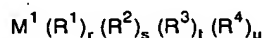
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein, in the formula II, R^5 to R^7 are each C_1 - C_{10} -alkyl.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4 for the preparation of polymers of ethylene.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de polymères d'alcènes par polymérisation en phase gazeuse en présence de systèmes catalytiques, caractérisé par le fait qu'on utilise comme systèmes catalytiques des systèmes catalytiques sur support pouvant être obtenus par

A) réaction d'une matière support inorganique, qui est un colorant finement divisé dont les diamètres des particules se situent dans l'intervalle de 1 à 200 μm , avec un composé métallique de formule générale I



où

M^1 représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou un métal du groupe principal III ou IV de la classification périodique,

R^1 désigne l'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{10} , un aryle en C_6 à C_{15} , un alkylaryle ou un arylalkyle ayant chacun 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle,

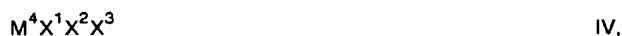
R^2 à R^4 représentent l'hydrogène, un halogène, un alkyle en C_1 à C_{10} , un aryle en C_6 à C_{15} , un alkylaryle, un arylalkyle, un alcoxy ou un dialkylamino ayant chacun 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle,

r est un nombre entier de 1 à 4

et

s , t et u désignent des nombres entiers de 0 à 3, tandis que la somme $r+s+t+u$ correspond à la valence de M^1 ,

B) réaction de la matière obtenue selon A) avec le produit de réaction d'au moins un complexe de métallocène sous sa forme dihalogénure métallique et d'un composé donnant des ions métallocénium, choisi dans le groupe des acides de Lewis neutres, forts, de formule générale IV



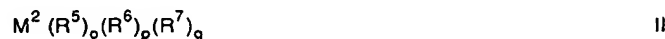
où

M^4 représente un élément du groupe principal III de la classification périodique,

X^1 , X^2 et X^3 désignent l'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{10} , un aryle en C_6 à C_{15} , un alkylaryle, un arylalkyle, un halogénoalkyle ou un halogénoaryle, ayant chacun 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle, ou le fluor, chlore, brome ou iode,

des composés ioniques avec des cations acide de Lewis et des composés ioniques avec des acides de Brønsted comme cations, et

C) réaction subséquente avec un composé métallique de formule générale II



où

M² désigne un métal du groupe principal III de la classification périodique,

5 R⁵ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁ à C₁₀, un aryle en C₆ à C₁₅, un alkylaryle ou un arylalkyle ayant chacun 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle,

10 R⁶ et R⁷ représentent l'hydrogène, un halogène, un alkyle en C₁ à C₁₀, un aryle en C₆ à C₁₅, un alkylaryle, un arylalkyle ou un alcoxy ayant chacun 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle,

O désigne un nombre entier de 1 à 3

15 et

p et q désignent des nombres entiers de 0 à 2, tandis que la somme o+p+q correspond à la valence de M².

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière obtenue selon A) est isolée et séchée.
- 20 3. Procédé selon les revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que dans la formule générale I M¹ désigne l'aluminium, les restes R¹ à R³ représentent un alkyle en C₁ à C₁₀ et u vaut zéro.
- 25 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que dans la formule générale II les restes R⁵ à R⁷ désignent un alkyle en C₁ à C₁₀.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4 pour la préparation de polymères de l'éthylène.

30

35

40

45

50

55

EP0882077 A1

**PROCESS FOR PRODUCING ALKENE POLYMERS BY GAS PHASE POLYMERISATION
BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

Inventor(s): LYNCH, John ; FISCHER, David ; GÖRTZ, Hans-Helmut ; SCHWEIER, Günther

Application No. EP97905048 A1 EP, **Filed** 19970219, **A1 Published** 19981209

Abstract: A process for producing polymers of alkenes by gas phase polymerisation in the presence of catalyst systems where use is made of supported catalyst systems obtainable by A) reacting an inorganic support material with a metal compound of the general formula (I) $M1(R1)r(R2)s(R3)t(R4)u$ in which M1 is an alkaline or alkaline earth metal or a metal from main group III or IV of the periodic system, R1 is hydrogen, C1-C10 alkyl, C6-C15 aryl, alkyl or aryl alkyl with 1 to 10 C atoms in the alkyl radical and 6 to 20 C atoms in the aryl radical, R2 to R4 are hydrogen, C1-C10 alkyl, C6-C15 aryl, alkyl aryl or aryl alkyl, alkoxy or dialkylamino with 1 to 10 C atoms in the alkyl radical and 6 to 20 C atoms in the aryl radical, r is a whole number from 1 to 4 and s, t, and u are whole numbers from 0 to 3, where the sum $r+s+t+u$ corresponds to the valency of M1, B) reacting the material obtained from A) with a metallocene complex in its metal dihalogenide form and a metallocenium ion-forming compound and C) subsequent reaction with a metal compound of the general formula (II) $M2(R5)o(R6)p(R7)q$ in which M2 is a metal of main group III of the periodic system, R5 is hydrogen, C1-C10 alkyl, C6-C15 aryl, alkyl aryl or aryl alkyl with 1 to 10 C atoms in the alkyl radical and 6 to 20 C atoms in the aryl radical, R6 and R7 are hydrogen, halogen, C1-C10 alkyl, C6-C15 aryl, alkyl aryl, aryl alkyl or alkoxy with 1 to 10 C atoms in the alkyl radical and 6 to 20 C atoms in the aryl radical, o is a whole number from 1 to 3 and p and q are whole numbers from 0 to 2 where the sum $o+p+q$ corresponds to the valency of M2.

Int'l Class: C08F01000;

Priority: DE 19606165 19960220

Designated States: AT BE DE ES FI FR GB IT NL

PCT Publication Number: WO9731039

Non-Patent Citations:

- See references of WO 9731039A1

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.